

溶融鉄合金の水素溶解度について*

萬谷志郎**・不破 祐**・小野健二***

Solubility of Hydrogen in Liquid Iron Alloys

Shiro BAN-YA, Tasuku FUWA and Kenji ONO

Synopsis

The solubility of hydrogen in liquid cobalt and in liquid iron alloys have been determined by Sieverts' method at the temperature range from 1550° to 1670°C and under an atmospheric pressure of hydrogen.

The solubility of hydrogen in liquid iron decreases by addition of W, Mo, Cu and Co, and increases by addition of Ti, Nb, V and Cr. The results obtained are summarized as follows:

1. Solubility of hydrogen in liquid cobalt.

$$\log K_{Co} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}) = -1940/T - 1.639$$

2. Interaction parameter in iron alloys.

$$\begin{aligned} \partial \log f_{H}^{(Co)} / \partial [\%Co] &= 0.00016 \dots \dots \dots < 50\%Co \\ \partial \log f_{H}^{(Cr)} / \partial [\%Cr] &= -0.0056 \dots \dots \dots < 20\%Cr \\ \partial \log f_{H}^{(Mo)} / \partial [\%Mo] &= 0.0014 \dots \dots \dots < 30\%Mo \\ \partial \log f_{H}^{(W)} / \partial [\%W] &= 0.0048 \dots \dots \dots < 20\%W \\ \partial \log f_{H}^{(V)} / \partial [\%V] &= -28.9/T + 0.0087 \dots \dots \dots < 20\%V \\ \partial \log f_{H}^{(Nb)} / \partial [\%Nb] &= -37.3/T + 0.0166 \dots \dots \dots < 15\%Nb \\ \partial \log f_{H}^{(Ti)} / \partial [\%Ti] &= -126/T + 0.0485 \dots \dots \dots < 2\%Ti \\ \partial \log f_{H}^{(Cu)} / \partial [\%Cu] &= 0.0025 \dots \dots \dots < 10\%Cu \end{aligned}$$

(Received 13 July 1966)

1. 緒 言

製鋼過程において溶鋼中に溶解する水素は、鋼材の性質に種々の有害な影響をあたえるので、鋼中水素量を低減するため、操業上種々な努力が払われている。しかし合理的に水素含量を低減するために必要な溶融鉄合金中の水素の挙動については十分明らかにされていない。また最近提出された水素の溶解度に関する 2, 3 の研究結果も十分一致した値が得られていない。

著者らはさきにより Sieverts の測定法を改良した水冷式二重反応管を用いて、水素 1 気圧下における純鉄および 2, 3 の鉄合金について、その溶融状態における水素溶解度を測定し、ほぼ ±1cc/100g の再現性で測定し得ることを報告した。その後引き続き測定を行なった純コバルト、鉄-コバルト、鉄-クロム、鉄-モリブデン、鉄-タンゲステン、鉄-バナジウム、鉄-ニオブ、鉄-チタンおよび鉄-銅系溶融合金の水素溶解度に関する測定結果について報告する。

2. 実験方法

実験装置、実験方法および本装置の特性については既報¹⁾のとおりで、ここにはその概略を記述する。

2.1 実験装置

実験装置は反応管、ガス量測定装置、ガス精製装置、および真空排気装置よりなる。反応管は外径 52 mm, の透明石英製で、水冷式二重壁になつており、冷却水出口の水温を 35°C ± 1°C になるように水量を調節する。また実験温度における反応管内容積 (hot volume) を小さくするため反応管の上部を細くしぼり、試料を入れた坩堝は、さらに石英製保護坩堝に入れ、その間を溶化マグネシア粒 (20~30mesh), アルミナ製円板, ベリリア製円板などを用いて充填する。溶解には 8kV 真空管式高周波炉を使用し、温度は反応管上部小孔より光高温計により測定する。試料装入時における本装置の反応管内容積は、室温にて 80~85cc, 測定温度 1450~1670°C の範囲では 50~45cc である。

2.2 使用材料

実験温度における反応管内容積測定用の不活性ガスとしては、熱伝導度が水素にもつとも近いヘリウムを、水素は電解水素を用い、おのおの十分精製して使用する。

* 昭和39年40年4月本会講演大会にて発表
昭和41年7月13日受付

** 東北大学工学部 工博

*** 日立金属株式会社 工博

坩堝の大きさは内径 16 mm, 高さ 50 mm で, 実験室にて作製した純粋なライム坩堝を使用した。

溶解試料として, 鉄分には電解鉄をあらかじめ真空溶解鑄造し, 15 mm φ に鍛造した丸棒を, 合金元素は市販の純金属 (純度 Co>99.8%, Cr>99.3%, Mo>99.8%, W>99.7%, V>99.7%, Nb>99.6%, Ti>99.99%, Cu>99.98%) を使用した。これらの添加元素は適宜電解鉄棒に配合し, 水素気流中で 2~4hr 溶解して, 試料中酸素を十分除去したものの約 50 g を 1 回の溶解試料とした。

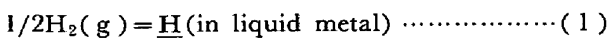
2.3 実験操作

前述試料約 50 g を反応管内に設置し, 1~2hr 水素溶解を行ない, 水素溶解中 1~2 回水素を排気して, あらたに水素を反応管内に導入し, 十分置換する。ついでガスが出なくなるまで 15~20 min 間真空に排気後 (反応管内最終真空度 10⁻³~10⁻⁴ mmHg), ヘリウムを反応管内に導入して各実験温度における反応管内実容積 (hot volume) を測定する。つぎにヘリウムを排気後ふたたび水素を導入し, 水素導入量と前記ヘリウム導入量 (hot volume) の差より水素吸収量を求める。反応管内にガスを導入した場合 10~15 min 後には安定した一定値が得られるから, もつとも低い実験温度より測定を開始して 30~40 min ごとに 50°C づつ温度を上げ, 各測定温度における吸収量を測定後, ふたたび最低測定温度に下げて最初の測定値を確認検討する。大部分の測定結果は両者の値はよく一致するが, ±0.5cc 以上の差があつた場合は, 反応管内で副次反応がおきたものとしてこれを除き再実験を行なつた。

3. 実験結果

以上の方法により 1550~1670°C の温度範囲で, 合金成分については可能なかぎり広い濃度範囲について水素 1 気圧のもとにおける水素溶解度を測定したが, その測定値の再現性は既報りに述べたごとくほぼ ±1cc/100 g である。

水素が熔融金属中に水化物を生成せず単純溶解する場合の反応式および平衡定数は次式のようになり, また純鉄については Sieverts の法則が成立するので, 溶融合金中水素の活量係数におよぼす添加元素 *j* の影響 $f_H^{(j)}$ は純鉄側の無限稀薄溶液を活量の基準にとればつぎのように求められる。



$$K_{Fe} = a_H / \sqrt{P_{H_2}} = [\%H] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots$$

(純鉄の水素溶解度).....(2)

$$K'_{Fe-j} = [\%H^j] / \sqrt{P_{H_2}} \dots\dots$$

(合金系の水素溶解度).....(3)

Table 1. Solubility of hydrogen in liquid cobalt under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| 5-10 | 23.3 ₈ | 25.1 ₄ | 26.9 ₉ |
| 5-29 | 22.2 ₅ | 24.1 ₇ | 26.0 ₈ |
| 6-22 | 20.8 ₈ | 22.7 ₀ | 24.3 ₂ |
| 7-17 | 21.9 ₈ | 23.7 ₁ | 25.4 ₅ |
| 7-20 | 21.1 ₇ | 23.2 ₅ | 25.2 ₅ |

$$\log f_H^{(j)} = \log K_{Fe} - \log K'_{Fe-j} = \log [\%H] - \log [\%H^j] \dots\dots\dots(4)$$

3.1 溶融純コバルトの水素溶解度

溶融純コバルトの水素溶解度測定結果を Table 1 に示す。すなわちコバルトの水素飽和溶解度は, 性質の酷似した 3 組元素中鉄, ニッケルに比べてもつとも低く 1675°C 以下で 20~26cc/100 g である。また上記水素溶解反応について, 平衡定数 $\log K_{Co} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}})$ と温度との関係は Fig. 1 のようになり, 著者らの結果は F. E. WOLLEY と R. D. PEHLKE²⁾ および T. BUSCH と R. A. DODD³⁾ の値によく一致しており平衡定数は次式で表わされる。

$$\log K_{Co} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}}) = -1940/T - 1.639 \dots\dots\dots(5)$$

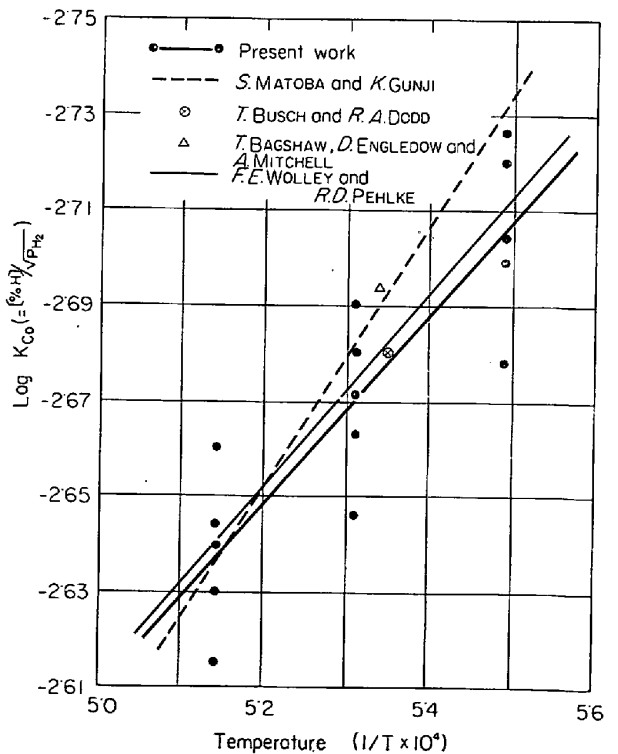


Fig. 1. Effect of temperature on $\log K_{Co} (= [\%H] / \sqrt{P_{H_2}})$.

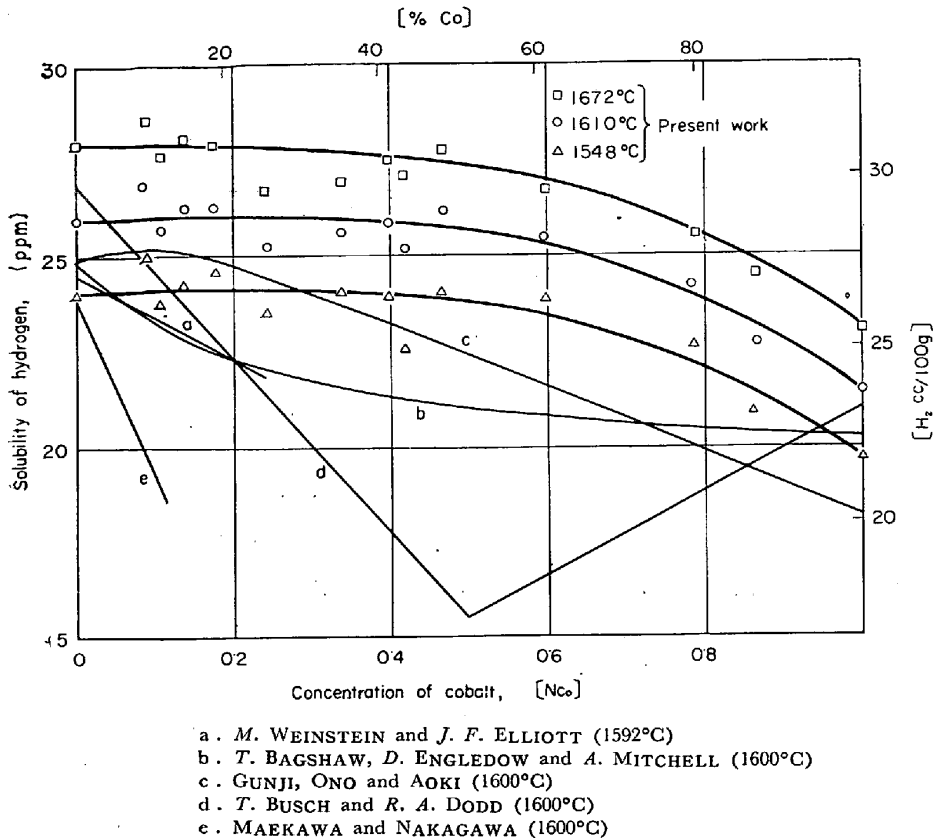


Fig. 2. Solubility of hydrogen in liquid iron-cobalt alloys.

Table 2. Solubility of hydrogen in iron-cobalt alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of cobalt | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Co | N _{Co} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HCo 1-1 | 9.46 | 0.09 ₀ | 27.2 ₂ | 29.8 ₆ | 31.7 ₂ |
| HCo 2-5 | 11.8 | 0.11 ₂ | 26.4 ₃ | 28.5 ₈ | 30.6 ₁ |
| HCo 1-2 | 14.7 | 0.14 ₀ | 26.9 ₆ | 29.1 ₆ | 31.1 ₄ |
| HCo 2-2 | 18.6 | 0.17 ₈ | 27.3 ₁ | 29.2 ₀ | 30.9 ₉ |
| HCo 2-4 | 25.1 | 0.24 ₄ | 26.0 ₄ | 28.0 ₀ | 29.5 ₅ |
| HCo 3-2 | 35.3 | 0.34 ₁ | 26.6 ₇ | 28.4 ₁ | 29.8 ₇ |
| HCo 4-1 | 41.3 | 0.40 ₀ | 26.5 ₄ | 28.6 ₃ | 30.5 ₂ |
| HCo 4-2 | 43.5 | 0.42 ₂ | 25.0 ₆ | 27.9 ₃ | 30.0 ₇ |
| HCo 5-1 | 48.6 | 0.47 ₂ | 26.8 ₂ | 29.0 ₉ | 30.8 ₂ |
| HCo 6-1 | 61.6 | 0.60 ₃ | 26.5 ₁ | 28.2 ₃ | 29.6 ₈ |
| HCo 8-1 | 80.1 | 0.80 ₁ | 25.1 ₂ | 26.8 ₉ | 28.3 ₆ |
| HCo 8-3 | 87.2 | 0.86 ₆ | 23.2 ₇ | 25.2 ₁ | 27.1 ₄ |

$$\Delta F_{Co}^{\circ} = 8,890 + 7.50T \dots\dots\dots (5a)$$

3.2 鉄-コバルト系溶融合合金の水素溶解度

鉄-コバルト系溶融合合金の水素溶解度測定結果を Table 2 および Fig. 2 に示す. 本系の飽和水素溶解度はコバルト添加により減少する傾向を示すが, コバルト濃度 $N_{Co} = 0.5$ (約 50%Co) まではその傾向はきわめて小さくほとんど水平な線を示し, その後幾分大きく変化する. また T. BUSCH と R. A. DODD³⁾ は前報¹⁾ 鉄-珪素系合金の水素溶解度のように, コバルト濃度 $N_{Co} =$

0.5, 組成 FeCo に相当する付近に最小値を有する特異な曲線を得, 鉄-コバルト系状態図において, 730°C 以下の温度で超格子を生成する組成に一致するとし, 溶融状態においても液体構造上の変化がこの組成付近にあらわれるためだとしている. しかし著者らの測定ではこのような特異な最小値は見出されずさらに低い温度にて Fe-Co 系の γ 固溶体の水素溶解度を 1000°C にて測定した福島, 三井⁴⁾ の測定結果にも見出されていない. またコバルト低濃度範囲で測定した, 前川, 中川⁵⁾ および M. WEINSTEIN と J.F. ELLIOTT⁶⁾ の結果は著者らの値と比較して, コバルトの影響が大きく表われており, むしろ T. BASCH と R. A. DODD³⁾ の結果に近い. つぎに純鉄側を基準にとり,

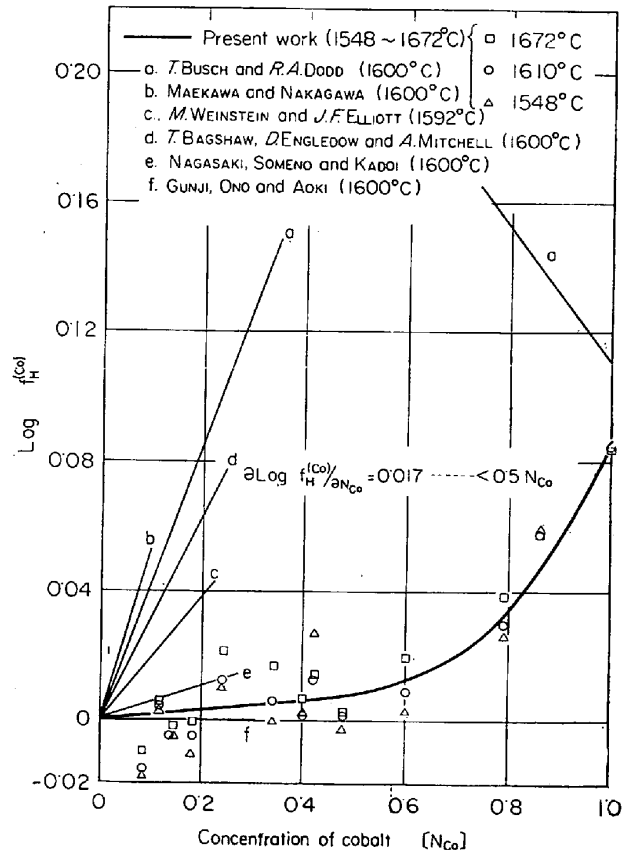


Fig. 3. Effect of cobalt on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

溶鉄中における水素の活量係数におよぼすコバルトの影響を求めれば、Fig. 3 のように本系においては温度の影響はほとんど見だされず、その直線部分の勾配より次式が得られた。

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Co})} / \partial N_{\text{Co}} = 0.017 \dots < 0.5 N_{\text{Co}} \dots (6)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Co})} / \partial [\% \text{Co}] = 0.00016 \dots < 50\% \text{Co} \dots (6a)$$

$$\epsilon_{\text{H}}^{(\text{Co})} = \partial \ln \gamma_{\text{H}}^{(\text{Co})} / \partial N_{\text{Co}} = -0.016 \dots < 0.5 N_{\text{Co}} \dots (6b)$$

相互作用助係数を他の研究者と比較すれば、前川、中

Table 3. Solubility of hydrogen in liquid iron-chromium alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of chromium | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Cr | N _{Cr} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HCr 1-3 | 9.17 | 0.09 ₅ | 31.7 ₅ | 33.8 ₈ | 36.1 ₉ |
| HCr 1-1 | 9.64 | 0.10 ₃ | 30.9 ₁ | 32.9 ₄ | 35.0 ₄ |
| HCr 2-2 | 17.2 | 0.18 ₂ | 34.7 ₄ | 36.7 ₂ | 38.6 ₉ |
| HCr 2-1 | 18.9 | 0.20 ₀ | 32.9 ₂ | 34.9 ₅ | 36.7 ₇ |
| HCr 3-2 | 27.9 | 0.29 ₃ | 36.3 ₂ | 38.7 ₀ | 40.8 ₈ |
| HCr 3-4 | 29.4 | 0.30 ₉ | 37.4 ₈ | 40.0 ₂ | 42.4 ₅ |
| HCr 4-4 | 35.3 | 0.36 ₉ | 37.9 ₀ | 40.3 ₈ | 42.5 ₀ |
| HCr 5-1 | 43.2 | 0.45 ₀ | — | 42.3 ₁ | 44.4 ₉ |
| HCr 5-5 | 45.5 | 0.47 ₃ | — | 42.8 ₅ | 45.3 ₂ |
| HCr 5-3 | 46.9 | 0.48 ₇ | — | 42.3 ₇ | 44.8 ₈ |
| HCr 5-4 | 48.5 | 0.50 ₃ | — | 42.9 ₀ | 44.6 ₉ |

川⁵⁾ $e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0.005$, T. BASCH と R. A. DODD⁶⁾ 0.0042 , T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW と A. MITCHELL⁷⁾ 0.003 , M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁸⁾ 0.0018 とかなり大きい値を提出しており、著者らの値は的場、郡司⁹⁾の $e_{\text{H}}^{(\text{Co})} = 0$, 長崎, 染野, 門井¹⁰⁾による 0.0005 に近い値である。

3.3 鉄-クロム系溶融合金の水素溶解度

鉄-クロム系合金については、クロム濃度約 50% までの測定結果を Table 3 および Fig. 4 に示す。本系については、測定中に金属の蒸発量が多く、その多いものは測定時間 5hr 中 3~4g にもなり、測定値の再現性も悪く、他の系と同一精度の測定値は期待できないが Fig. 4 に示すように、水素溶解度は 20% クロムまではほぼ直線的に増加し、その後増加の割合はしだいに少くなる傾向を示す。本系に関する従来の結果と比較すれば前川、中川⁵⁾の結果はクロムの影響が非常に大きく、また M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁸⁾, T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW と A. MITCHELL⁷⁾のものは著者らの結果にほぼ近い傾向を示している。

以上の結果より相互作用係数を求めれば Fig. 5 のようになり、本系においては相互作用係数におよぼす温度の影響が認められ、低温度ほどその影響が大きくなっている。しかしながら測定値の再現性が悪いため、これを温度の関数として求めることは困難であり、20%クロム以下の範囲の値を総括してつぎの値をえた。

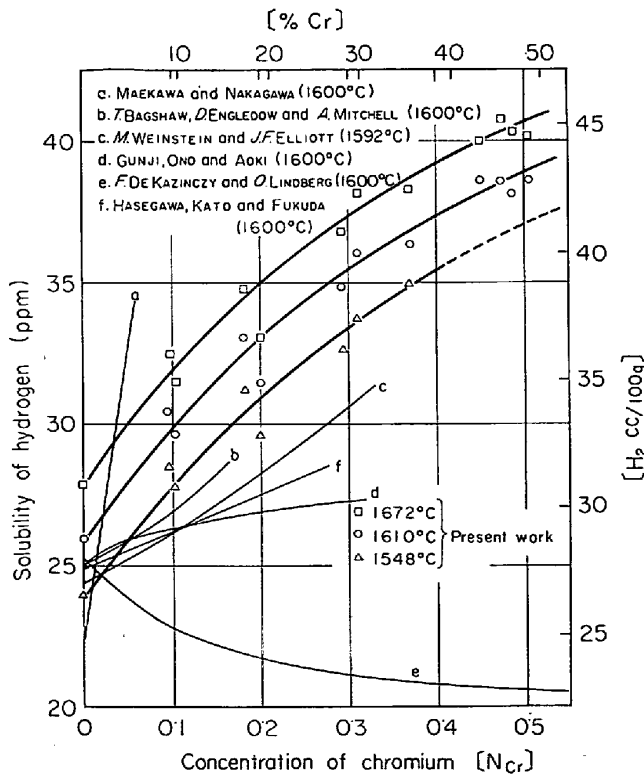


Fig. 4. Solubility of hydrogen in liquid iron-chromium alloys.

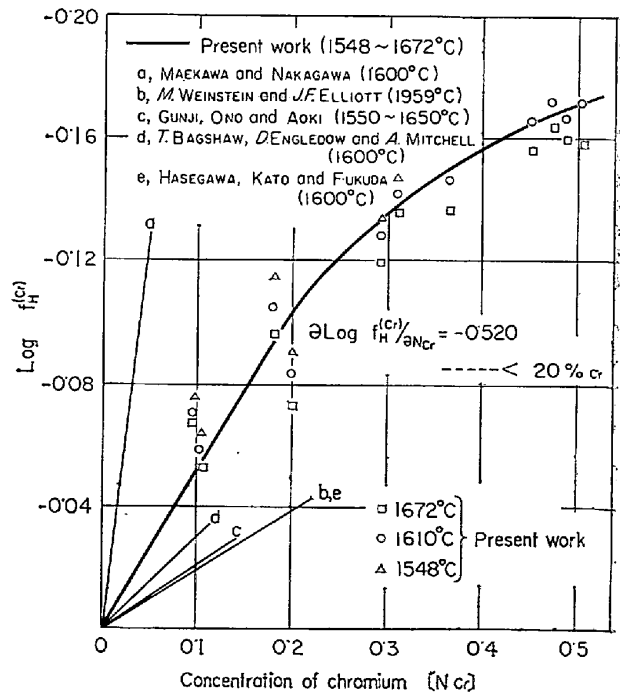


Fig. 5. Effect of chromium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

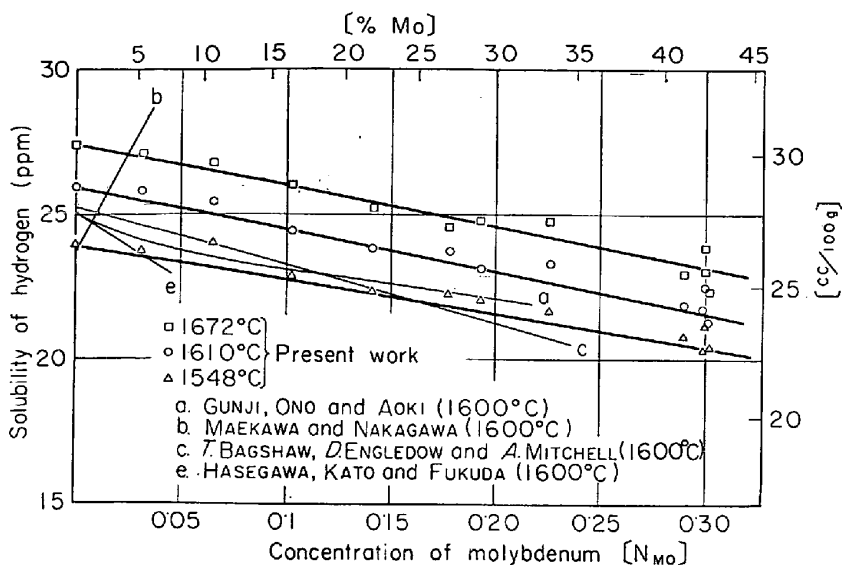


Fig. 6. Solubility of hydrogen in liquid iron-molybdenum alloys.

Table 4. Solubility of hydrogen in liquid iron-molybdenum alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of molybdenum | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|-----------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Mo | N _{Mo} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| Mo 5-2 | 5.37 | 0.03 ₂ | 26.4 ₆ | 28.7 ₁ | 30.1 ₃ |
| Mo 11-1 | 10.8 | 0.06 ₆ | 26.7 ₂ | 28.2 ₇ | 29.8 ₁ |
| Mo 16-2-1 | 16.4 | 0.10 ₃ | 25.3 ₉ | 27.1 ₅ | 28.9 ₁ |
| Mo 21-1 | 21.6 | 0.13 ₈ | 24.8 ₅ | 26.4 ₄ | 27.9 ₉ |
| Mo 25-2 | 27.1 | 0.17 ₈ | 24.7 ₈ | 26.3 ₆ | 27.2 ₇ |
| Mo 25-3 | 29.1 | 0.19 ₃ | 24.5 ₅ | 25.7 ₀ | 27.5 ₆ |
| Mo 32-2 | 33.5 | 0.22 ₆ | 24.2 ₇ | 25.9 ₆ | 27.5 ₅ |
| Mo 41-1 | 41.3 | 0.29 ₀ | 23.1 ₉ | 24.3 ₇ | 25.5 ₂ |
| Mo 41-1-2 | 42.4 | 0.30 ₀ | 23.5 ₇ | 25.0 ₆ | 26.5 ₄ |
| Mo 40-3 | 42.4 | 0.30 ₀ | 22.6 ₈ | 24.1 ₅ | 25.6 ₃ |
| Mo 30-1 | 42.5 | 0.30 ₁ | 22.7 ₇ | 23.6 ₁ | 24.8 ₆ |

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Cr})} / \partial N_{\text{Cr}} = -0.52 \dots < 0.2N_{\text{Cr}} \dots (7)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Cr})} / \partial [\% \text{Cr}] = -0.0056 \dots < 20\% \text{Cr} \dots (7a)$$

$$\epsilon_{\text{H}}^{(\text{Cr})} = \partial \ln \gamma_{\text{H}}^{(\text{Cr})} / \partial N_{\text{Cr}} = -1.13 \dots < 0.2N_{\text{Cr}} \dots (7b)$$

なお上記相互作用助係数を比較すれば後に示す Table 10 のようになり測定者により正より負までかなりの開きがある。

3.4 鉄-モリブデン系溶融合合金の水素溶解度

鉄-モリブデン系溶融合合金の水素溶解度測定結果を Table 4 および Fig. 6 に示す。すなわち本系の水素溶解度は測定範囲 0.30N_{Mo} (約43%Mo) までほぼ単調な直線的関係で減少する。また本系に関する測定は比較的再現性もよく安定した値が得られた。

純鉄側を基準にとり相互作用係数を求めれば Fig. 7 の

ようになり、その温度の影響は小さくつぎのようになる。

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Mo})} / \partial N_{\text{Mo}} = 0.24 \dots < 0.3N_{\text{Mo}} \dots (8)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{Mo})} / \partial [\% \text{Mo}] = 0.0014 \dots < 30\% \text{Mo} \dots (8a)$$

$$\epsilon_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = \partial \ln \gamma_{\text{H}}^{(\text{Mo})} / \partial N_{\text{Mo}} = -0.164 \dots < 0.3N_{\text{Mo}} \dots (8b)$$

なお上記相互作用助係数を従来の測定結果と比較すれば Table 10 (後記参照) のようになり、前川、中川⁵⁾ は $e_{\text{H}}^{(\text{Mo})} = -0.013$ を提出している。すなわちモリブデン添加により水素溶解度はかなり大きく増加しており、本研究結果とは全く逆の傾向を示し、また著者らの値は長崎染野、門井⁶⁾ の $e_{\text{H}}^{(\text{Mn})} = 0.0009$ に近い値

である。

3.5 鉄-タングステン系溶融合合金の水素溶解度

鉄-タングステン系合金の水素溶解度測定結果を Table 5 および Fig. 8 に示す。本系の水素溶解度は測定範囲 0.13N_W (約 34%W) までほぼ単調に直線的に減少するが、その傾向は前述鉄-モリブデン系の場合よりさらに大きい。また本系の測定値は最も安定した値が得られ、再現性もよく、測定中における金属蒸発量も少なかった。

つぎに純鉄側を基準にとり相互作用係数を求めれば Fig. 9 のようになり、温度の影響も小さく、その直線の勾配よりつぎの値が得られる。

$$\partial \log f_{\text{H}}^{(\text{W})} / \partial N_{\text{W}} = 1.6 \dots < 0.15N_{\text{W}} \dots (9)$$

$$e_{\text{H}}^{(\text{W})} = \partial \log f_{\text{H}}^{(\text{W})} / \partial [\% \text{W}] = 0.0048 \dots < 20\% \text{W} \dots (9a)$$

Table 5. Solubility of hydrogen in liquid iron-tungsten alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of tungsten | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % W | N _W | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| W 5-1 | 5.11 | 0.01 ₆ | — | 27.5 ₆ | 29.2 ₄ |
| W 5-1' | 5.11 | 0.01 ₆ | — | 27.0 ₈ | 29.1 ₁ |
| W 10-2 | 11.8 | 0.03 ₉ | 23.2 ₈ | 25.5 ₀ | 27.6 ₆ |
| W 15-2 | 15.4 | 0.05 ₂ | 22.1 ₉ | 24.0 ₆ | 25.9 ₃ |
| W 20-1 | 20.1 | 0.07 ₁ | 19.5 ₈ | 21.3 ₀ | 23.0 ₃ |
| W 20-3 | 20.5 | 0.07 ₂ | — | 21.3 ₇ | 23.3 ₃ |
| W 25-1 | 24.5 | 0.09 ₀ | 19.8 ₂ | 21.3 ₀ | 22.8 ₇ |
| W 30-2 | 28.9 | 0.11 ₀ | 17.1 ₃ | 18.6 ₆ | 20.1 ₈ |
| W 35-1 | 30.1 | 0.11 ₆ | 16.6 ₀ | 18.1 ₃ | 19.5 ₂ |
| W 35-3 | 31.7 | 0.12 ₄ | 17.2 ₄ | 18.8 ₇ | 20.6 ₃ |
| W 35-2 | 33.6 | 0.13 ₃ | 17.1 ₂ | 18.6 ₁ | 20.1 ₀ |

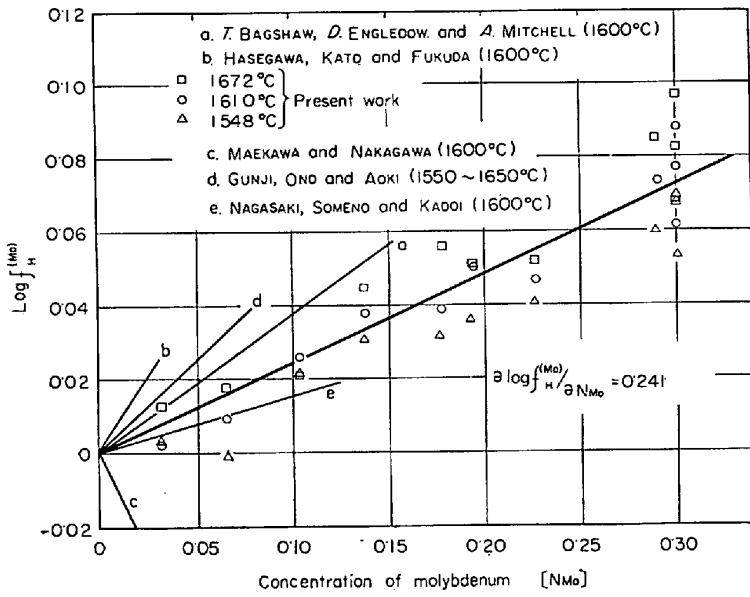


Fig. 7. Effect of molybdenum on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

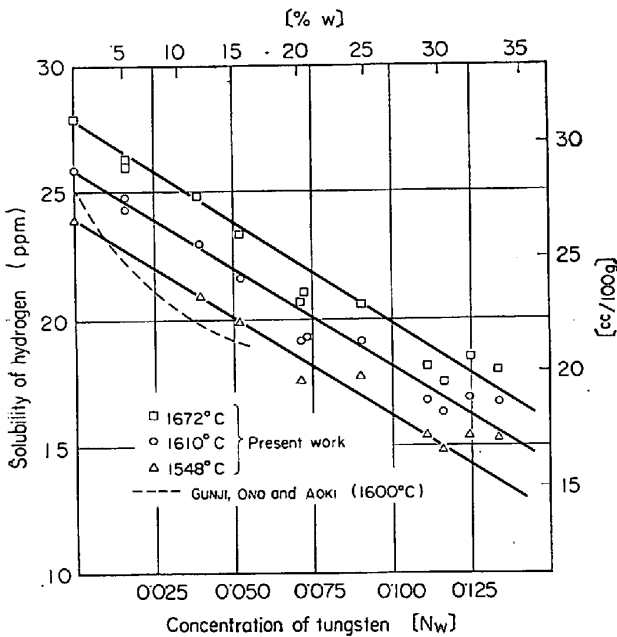


Fig. 8. Solubility of hydrogen in liquid iron-tungsten alloys.

$$\epsilon_H^{(W)} = \partial \ln \gamma_H^{(W)} / \partial N_W = 1.3 \dots \dots < 0.015 N_W \dots \dots (9b)$$

上記の値として郡司, 小野, 青木¹⁰⁾は $e_H^{(W)} = 0.0096$ (1600°C)を提出している.

3.6 鉄-バナジウム系溶融合金の水素溶解度

バナジウム濃度約50%までの鉄-バナジウム系合金の水素溶解度測定結果をTable 6およびFig. 10に示す. 本系の水素溶解度は, バナジウム濃度 $N_V = 0.25$ 程度までほぼ直線的に増加し, その後 $N_V = 0.3$ 以上では増加の割合が大きくなっている. 本系に関しては郡司, 小野, 青

木¹⁰⁾の測定が報告されているが, Fig. 10 に示すように非常によく一致している.

これらの結果から, 著者らの純鉄水素溶解度⁹⁾を基準にして, (4)式より溶鉄中水素の活量係数におよぼすバナジウムの影響 $f_H^{(V)}$ を求めれば, Fig. 11 に示すようになる. 本系では明らかに温度の影響があり, 低温度ほどその影響が大きい. Fig. 12 に相互作用母係数と温度との関係を示した. これより次式を得た.

$$\begin{aligned} \partial \log f_H^{(V)} / \partial N_V &= -2640/T + 0.802 \dots \dots < 0.25 N_V \dots \dots (10) \\ e_H^{(V)} &= \partial \log f_H^{(V)} / \partial [\% V] = -28.9/T + 0.0087 \dots \dots < 20\% V \dots \dots (10a) \\ \epsilon_H^{(V)} &= \partial \ln \gamma_H^{(V)} / \partial N_V = -6,070/T + 1.94 \dots \dots < 0.25 N_V \dots \dots (10b) \end{aligned}$$

上記相互作用母係数として郡司, 小野, 青木¹⁰⁾は1550~1650°Cの範囲で $e_H^{(V)} = -0.0074$ 長崎, 染野, 門井⁹⁾は 1600°Cにて $e_H^{(V)} = -0.0094$ を提出しており, 著者らの値は 1600°Cにて $e_H^{(V)} = -0.0066$ であり, 前者の値にほぼ一致している.

3.7 鉄-ニオブ系溶融合金の水素溶解度

ニオブ約30%までの鉄-ニオブ系合金の水素1気圧における水素溶解度測定結果を, Table 7 および Fig. 13

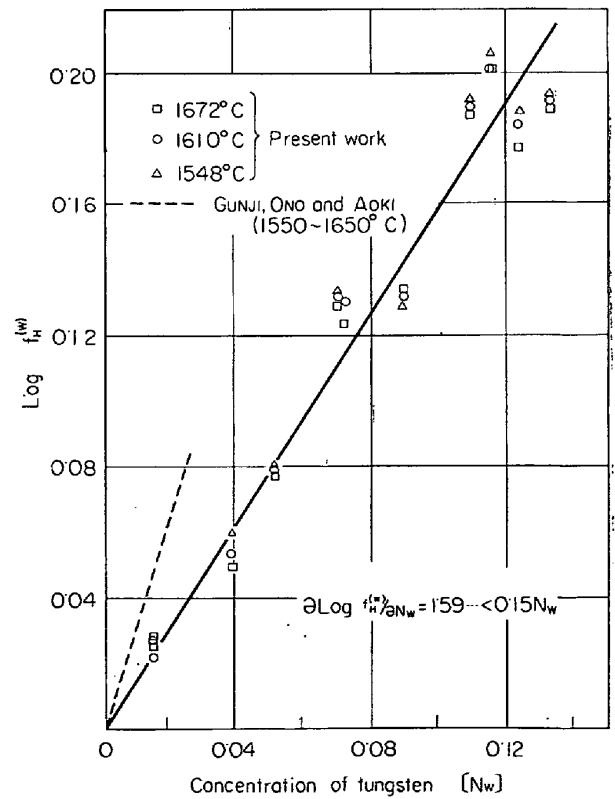


Fig. 9. Effect of tungsten on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

Table 6. Solubility of hydrogen in liquid iron-vanadium alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of vanadium | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % V | N _V | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HV 5-2 | 3.42 | 0.03 ₇ | 27.7 ₉ | 29.9 ₃ | 31.9 ₈ |
| HV 5-1 | 5.32 | 0.05 ₈ | 28.4 ₁ | 30.6 ₈ | 32.9 ₅ |
| HV 10-2 | 6.93 | 0.07 ₅ | 29.8 ₄ | 31.7 ₂ | 33.9 ₀ |
| HV 10-1 | 10.1 ₃ | 0.11 ₀ | 29.9 ₁ | 31.7 ₀ | 33.7 ₁ |
| HV 10-3 | 10.1 ₇ | 0.11 ₀ | 31.4 ₃ | 33.6 ₁ | 35.9 ₁ |
| HV 20-2 | 20.7 ₈ | 0.22 ₃ | 39.1 ₆ | 40.7 ₂ | 43.0 ₆ |
| HV 20-3 | 21.5 ₃ | 0.23 ₁ | 37.0 ₃ | 39.2 ₀ | 41.4 ₇ |
| HV 20-1 | 21.7 ₃ | 0.23 ₄ | 37.7 ₉ | 39.7 ₀ | 41.8 ₂ |
| HV 30-2 | 30.4 ₁ | 0.32 ₄ | 45.2 ₅ | 47.2 ₄ | 48.6 ₂ |
| HV 30-1 | 30.4 ₂ | 0.32 ₄ | 45.6 ₂ | 47.6 ₂ | 50.1 ₃ |
| HV 30-3 | 30.5 ₆ | 0.32 ₅ | 46.5 ₈ | 48.6 ₂ | 50.5 ₅ |
| HV 40-1 | 36.4 ₉ | 0.38 ₆ | 55.6 ₇ | 57.3 ₅ | 59.0 ₄ |
| HV 40-3 | 40.4 ₁ | 0.42 ₆ | 60.3 ₃ | 62.6 ₀ | 64.6 ₇ |
| HV 40-2 | 42.3 ₄ | 0.44 ₆ | 61.5 ₉ | 64.2 ₀ | 66.2 ₄ |
| HV 50-3 | 52.0 ₉ | 0.54 ₄ | — | 78.8 ₅ | 80.1 ₇ |

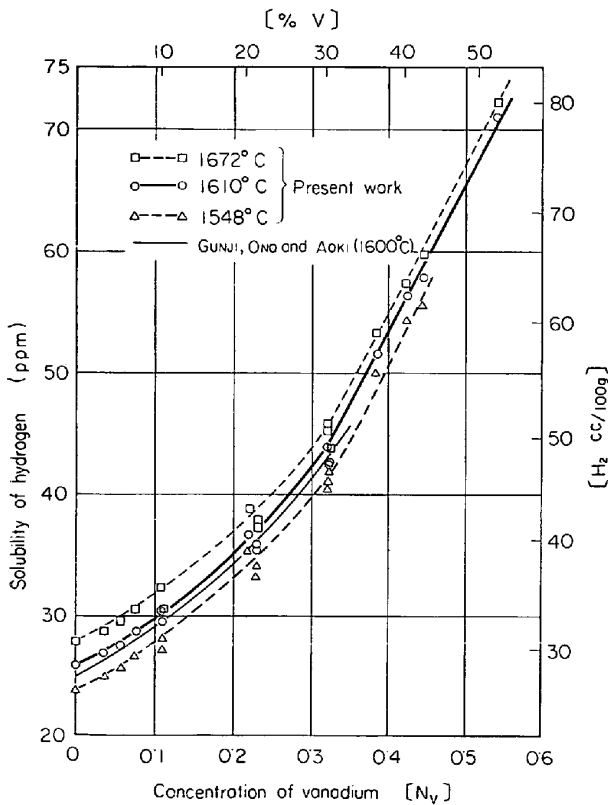


Fig. 10. Solubility of hydrogen in liquid iron-vanadium alloys.

に示す。本系の水素溶解度は、30%の範囲まで比較的単調に増加し、その増加の割合も周期律表上同族の元素である前述のバナジウムと同程度である。本系に関しては M. M. KARNAUKOV と A. N. MOROZOV¹¹⁾, M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁶⁾の測定が報告されており M. M. KARNAUKOV と A. N. MOROZOV はニオブの添加により著しい増加を示すとしているが、本研究結果は後

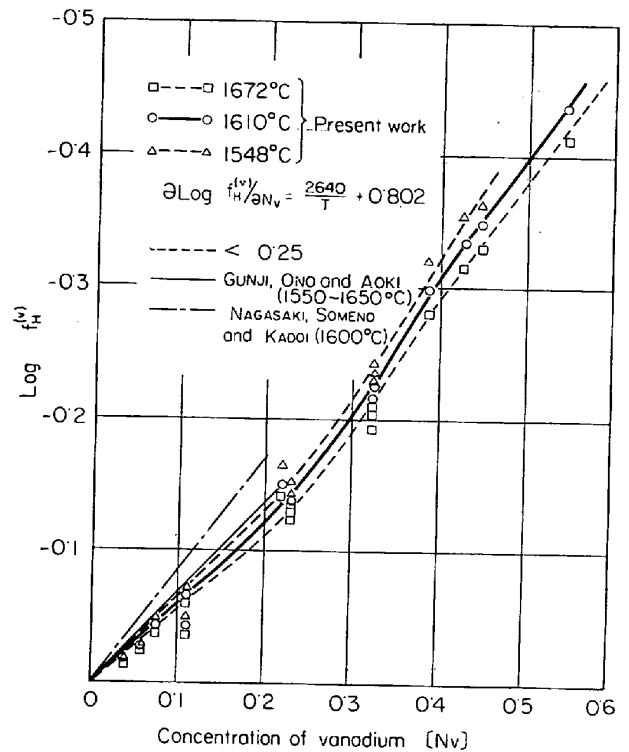


Fig. 11. Effect of vanadium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

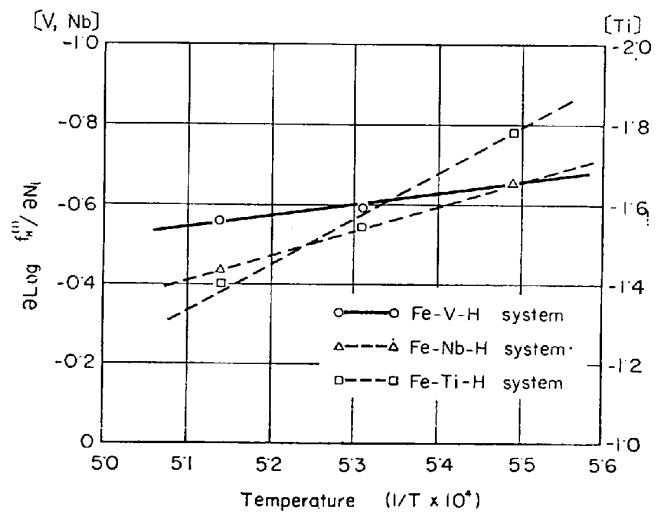


Fig. 12. Effect of temperature on interaction parameter.

者の値にほぼ一致している。

前述と同様これらの結果より相互作用係数 $f_H^{(Nb)}$ を求め Fig. 14 に示した。M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁶⁾の測定結果は、本研究の測定誤差範囲に十分入る値である。ニオブ低濃度範囲の直線部分の勾配から相互作用母係数を求めれば、その温度の影響は Fig. 12 のようになり、次式によつて表わされる。

$$\frac{\partial \log f_H^{(Nb)}}{\partial N_{Nb}} = -6,220/T + 2.76 \dots \dots < 0.1 N_{Nb} \dots \dots (11)$$

Table 7. Solubility of hydrogen in liquid iron-niobium alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of niobium | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Nb | N _{Nb} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HNb 5-2 | 4.39 | 0.027 | 27.6 ₆ | 29.1 ₁ | 30.9 ₈ |
| HNb 5-1 | 4.43 | 0.027 | 27.9 ₇ | 29.9 ₉ | 32.0 ₁ |
| HNb 5-3 | 5.07 | 0.031 | 27.8 ₆ | 29.6 ₀ | 31.1 ₆ |
| HNb 10-1 | 9.38 | 0.059 | 29.2 ₉ | 31.2 ₄ | 33.2 ₈ |
| HNb 10-3 | 10.1 ₂ | 0.063 | 29.0 ₇ | 30.7 ₈ | 32.4 ₈ |
| HNb 10-2 | 10.5 ₂ | 0.068 | 30.1 ₃ | 32.0 ₂ | 34.2 ₂ |
| HNb 15-2 | 14.2 ₉ | 0.091 | 30.3 ₁ | 32.0 ₆ | 33.8 ₂ |
| HNb 15-3 | 14.9 ₀ | 0.093 | 30.6 ₇ | 32.6 ₂ | 34.3 ₈ |
| HNb 20-3 | 19.0 ₈ | 0.124 | 33.3 ₉ | 35.1 ₀ | 36.9 ₁ |
| HNb 20-1 | 19.3 ₇ | 0.128 | 33.1 ₄ | 34.9 ₂ | 36.6 ₈ |
| HNb 20-2 | 19.5 ₁ | 0.127 | 32.2 ₂ | 33.8 ₉ | 35.3 ₉ |
| HNb 25-3 | 24.2 ₅ | 0.161 | 34.8 ₈ | 36.8 ₃ | 38.3 ₃ |
| HNb 25-1 | 24.8 ₀ | 0.163 | 34.8 ₀ | 36.7 ₄ | 38.5 ₉ |
| HNb 25-2 | 27.0 ₅ | 0.182 | 35.4 ₄ | 37.2 ₇ | 39.0 ₉ |
| HNb 30-3 | 29.7 ₃ | 0.203 | — | 39.5 ₀ | 41.6 ₂ |
| HNb 30-2 | 30.2 ₈ | 0.207 | — | 40.5 ₀ | 42.2 ₈ |
| HNb 30-1 | 31.4 ₂ | 0.216 | — | 40.5 ₀ | 42.3 ₄ |

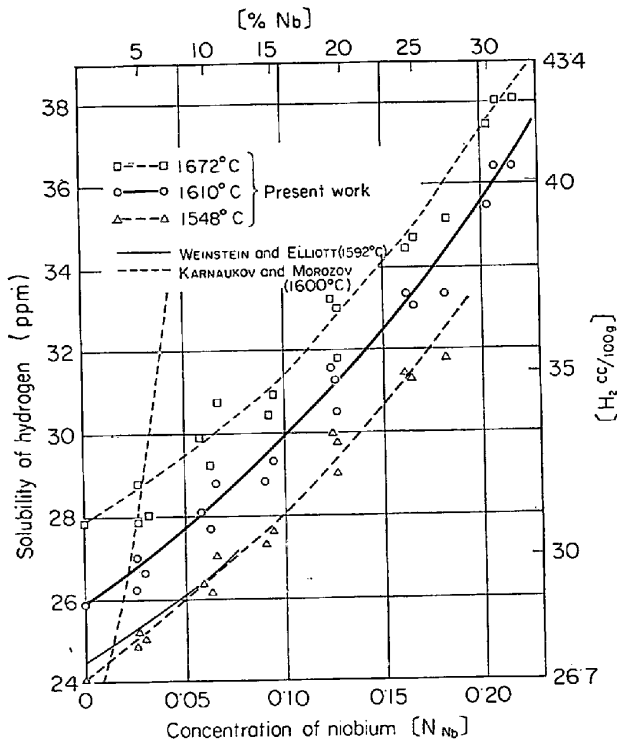


Fig. 13. Solubility of hydrogen in liquid iron-niobium alloys.

$$e_H^{(Nb)} = \partial \log f_H^{(Nb)} / \partial [\%Nb] = -37.3/T + 0.0166 \dots < 15\%Nb \dots \dots \dots (11a)$$

$$e_H^{(Nb)} = \partial \ln \gamma_H^{(Nb)} / \partial N_{Nb} = -14,300/T + 5.70 \dots \dots \dots < 0.1 N_{Nb} \dots \dots \dots (11b)$$

上記の値より、1600°Cにおける相互作用助係数を比較すれば、本研究の値は $e_H^{(Nb)} = -0.0033$, M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁶⁾, $e_H^{(Nb)} = -0.0023$, 長崎, 染

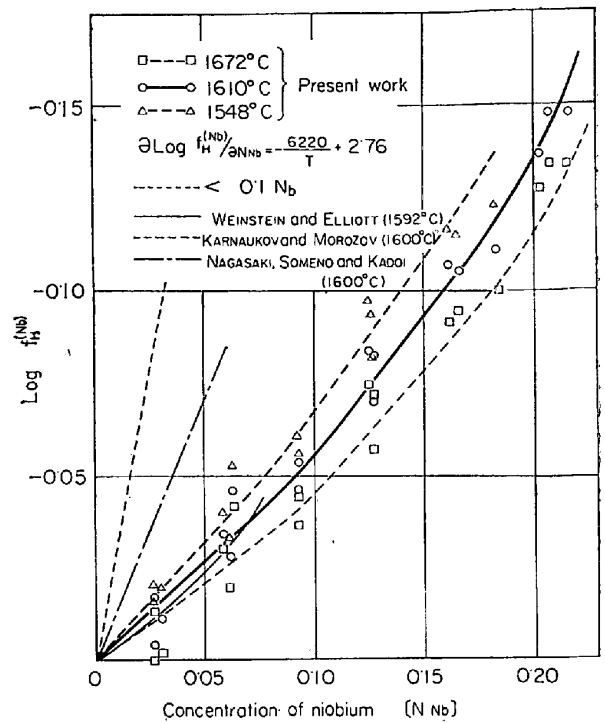


Fig. 14. Effect of niobium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

野, 門井⁹⁾は $e_H^{(Nb)} = -0.0068$, M. M. KARNAUKOV と A. N. MOROZOV¹¹⁾, $e_H^{(Nb)} = -0.02$ であり, 本研究結果はほぼ M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT の値に近い.

3.8 鉄-チタン系溶融合金の水素溶解度

鉄-チタン系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 8 および Fig. 15 に示す。すなわち鉄-チタン系合金では、測定範囲約 9% まで、チタン添加により比較的単調に増加するが、前述のパナジウム、ニオブらに比べてその増加の割合は著しく大きい。これは金属チタンが化学的にきわめて活性な元素で、水素に対しても、その化学親和力が他の元素に比較して大きいことに原因するものである。本系に関しては M. M. KARNAUKOV と A.

Table 8. Solubility of hydrogen in liquid iron-titanium alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of titanium | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|----------|---------------------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Ti | N _{Ti} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HTi 151 | 1.16 | 0.014 | 28.4 ₉ | 30.6 ₅ | 33.2 ₃ |
| HTi 253 | 1.78 | 0.021 | 29.4 ₀ | 31.4 ₉ | 33.3 ₆ |
| HTi 252 | 1.89 | 0.022 | 28.7 ₉ | 30.7 ₆ | 32.7 ₃ |
| HTi 251 | 1.97 | 0.023 | 29.1 ₉ | 31.1 ₂ | 32.9 ₇ |
| HTi 501 | 4.26 | 0.043 | 33.8 ₈ | 36.0 ₁ | 37.9 ₄ |
| HTi 752 | 5.34 | 0.062 | 36.8 ₆ | 39.7 ₁ | 42.5 ₅ |
| HTi 1002 | 7.81 | 0.090 | 44.1 ₆ | 46.7 ₀ | 49.3 ₅ |
| HTi 1001 | 8.65 | 0.099 | 46.4 ₃ | 48.5 ₂ | 50.4 ₃ |

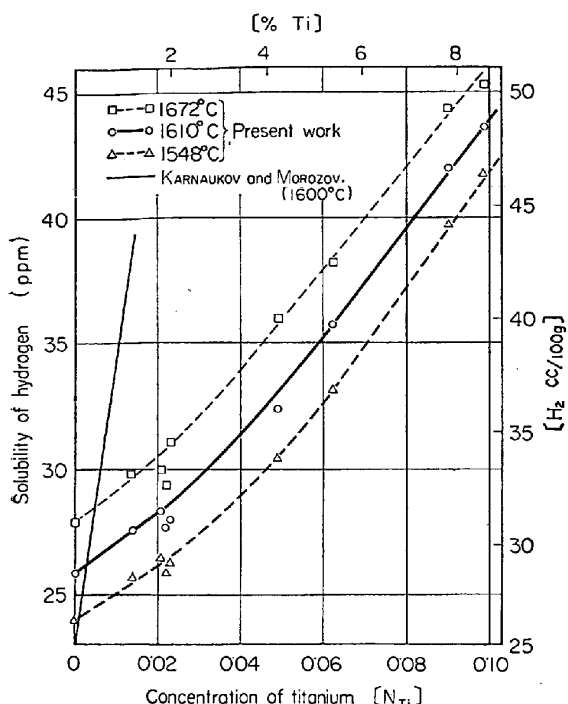


Fig. 15. Solubility of hydrogen in liquid iron-titanium alloys.

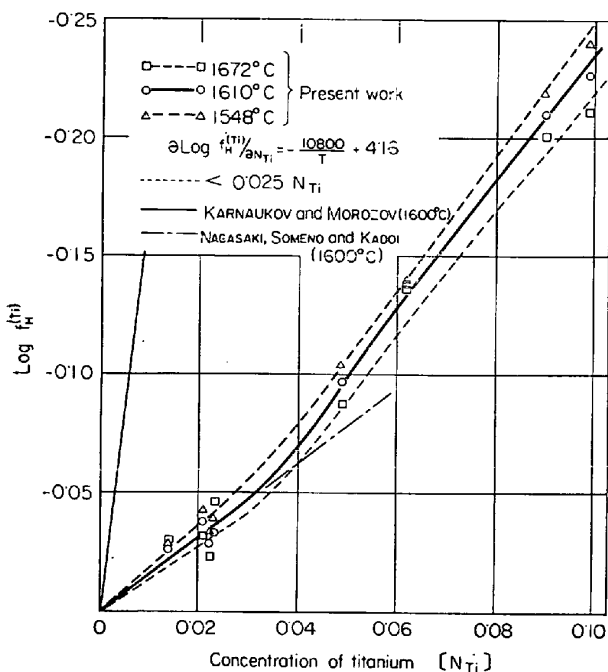


Fig. 16. Effect of titanium on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

N. MOROZOV¹¹⁾ の測定値が報告されているが、その値は非常に大きく、本研究と著しく異なつた値である。

なお本系の測定に際し、チタン濃度 10% 以上になると溶融金属表面に皮膜を生成し、使用坩堝が侵食され、また反応管内を真空に排気する場合、沸騰状に水素を発生して溶融金属を飛散せしめるなど測定を困難にしたの

Table 9. Solubility of hydrogen in liquid iron-copper alloys under an atmospheric pressure.

| Heat No. | Concentration of copper | | Solubility of hydrogen (cc/100 g) | | |
|-----------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| | % Cu | N _{Cu} | 1548°C | 1610°C | 1672°C |
| HCu 10-4 | 3.64 | 0.03 ₂ | 24.4 ₁ | 26.4 ₂ | 28.2 ₂ |
| HCu 7.4-1 | 4.15 | 0.03 ₇ | 25.5 ₃ | 27.5 ₃ | 29.2 ₆ |
| HCu 10-3 | 4.31 | 0.03 ₈ | 25.3 ₂ | 27.4 ₀ | 29.5 ₈ |
| HCu 10-1 | 5.49 | 0.04 ₉ | 24.6 ₈ | 26.6 ₆ | 28.4 ₃ |
| HCu 10-2 | 5.68 | 0.05 ₀ | 26.7 ₇ | 28.5 ₂ | 30.1 ₈ |
| HCu 15-1 | 10.7 ₈ | 0.09 ₅ | 24.0 ₉ | 25.7 ₀ | 27.0 ₉ |
| HCu 15-2 | 11.5 ₃ | 0.10 ₈ | 25.6 ₂ | 27.4 ₃ | 29.3 ₂ |
| HCu 20-1 | 12.3 ₂ | 0.11 ₀ | 26.1 ₁ | 28.2 ₀ | 30.0 ₆ |
| HCu 20-2 | 15.2 ₂ | 0.13 ₆ | 24.7 ₄ | 26.5 ₄ | 29.4 ₃ |

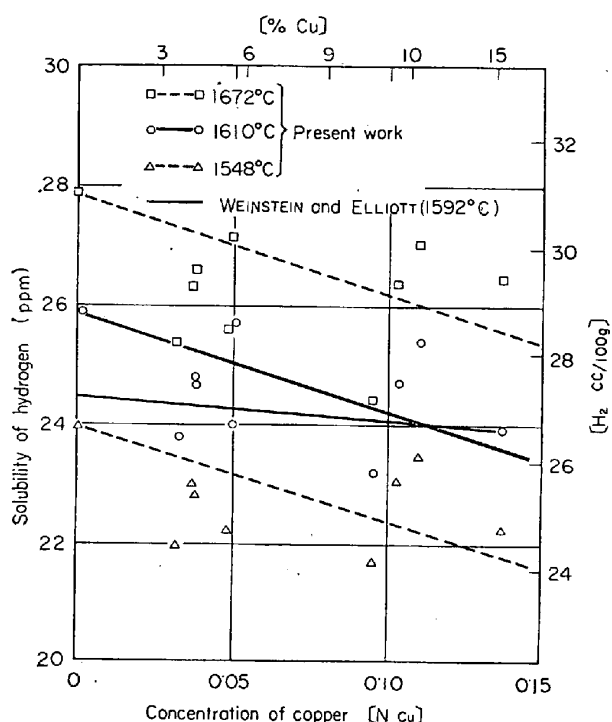


Fig. 17. Solubility of hydrogen in liquid iron-copper alloys.

で、測定はチタン濃度 10% 以下の範囲にとめた。

前述と同様 (4) 式より、溶鉄中水素の活量係数におよぼすチタンの影響 $f_H^{(T)}$ を求め、Fig. 16 に示す。その低濃度側における直線部分の勾配より相互作用助係数を求めれば温度依存性は Fig. 12 のようになり、本系は温度の影響もまた大きい。これらは次式で示される。

$$\partial \log f_H^{(T)} / \partial N_{Ti} = -10,800/T + 4.16 \dots \dots \dots < 0.025 N_{Ti} \dots \dots \dots (12)$$

$$\epsilon_H^{(T)} = \partial \log f_H^{(T)} / \partial [\%Ti] = -126/T + 0.0485 \dots \dots \dots < 2\%Ti \dots \dots \dots (12a)$$

$$\epsilon_H^{(T)} = \partial \ln \gamma_H^{(T)} / \partial N_{Ti} = -24,800/T + 9.71 \dots \dots \dots < 0.025 N_{Ti} \dots \dots \dots (12b)$$

上式における 1600°C の相互作用助係数は、 $\epsilon_H^{(T)} =$

-0.019 となるが長崎, 染野門井⁹⁾の $e_{\text{H}}^{\text{T}1} = -0.018$, M. M. KARNAUKOV と A. N. MOROZOV¹¹⁾の値は 1600 °C にて $e_{\text{H}}^{\text{T}1} = -0.22$ であり, M. M. KARNAUKOV と A. N. MOROZOV の値は前述ニオブの場合と同様に非常に大きい値を提出している.

3.9 鉄-銅系溶融合金の水素溶解度

鉄-銅系溶融合金の水素溶解度測定結果を Table 9 および Fig. 17 に示す. 本系における測定値は, その再現性が悪く, かなりのばらつきはあるが, 銅濃度 15% 程度まではほぼ直線的に減少し, その割合は他の元素と比較して非常に小さい. 純溶銅の 1600 °C における蒸気圧は大略 1 mmHg で高いため, 鉄-銅合金においては, 金属銅が蒸発し, その多いものは 3~5 g におよび, 始めの配合量より銅濃度がかかなり低下する. このような金属蒸発の影響, および水素溶解度の相対的变化量の少ないことが, 本系の測定値のばらつきを大きくする原因であると考えられる. Fig. 17 には比較のため M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁶⁾の測定値を示したが, 本研究結果より銅の影響が幾分小さい.

以上の結果より, 純鉄側を基準にとり相互作用係数を求めれば Fig. 18 のようになる. 測定値のばらつきが大きいため, 相互作用係数の温度係数を求めることは困難であり, 15% 銅以下の結果を総括して, 1550~1670 °C の温度範囲でつぎの値を得た.

$$\begin{aligned} \partial \log f_{\text{H}}^{\text{Cu}} / \partial N_{\text{Cu}} &= 0.29 \dots \dots < 0.15 N_{\text{Cu}} \dots \dots (13) \\ e_{\text{H}}^{\text{Cu}} &= \partial \log f_{\text{H}}^{\text{Cu}} / \partial [\% \text{Cu}] = 0.0025 \dots \dots \\ &< 10\% \text{Cu} \dots \dots \dots \dots \dots \dots (13a) \end{aligned}$$

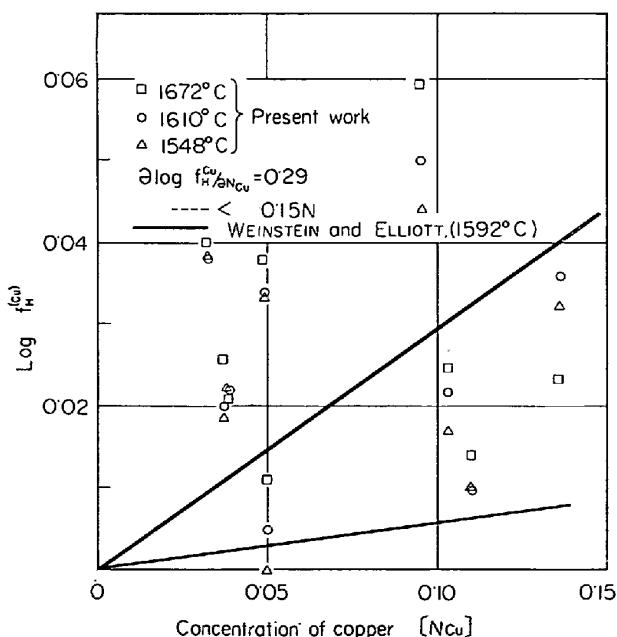


Fig. 18. Effect of copper on activity coefficient of hydrogen in liquid iron.

$$\begin{aligned} e_{\text{H}}^{\text{Cu}} &= \partial \ln \gamma_{\text{H}}^{\text{Cu}} / \partial N_{\text{Cu}} = 0.53 \dots \dots \\ &< 0.15 N_{\text{Cu}} \dots \dots \dots \dots \dots \dots (13b) \end{aligned}$$

なお M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁶⁾は 1592 °C にて $e_{\text{H}}^{\text{Cu}} = 0.0005$ を提出している.

4. 考 察

以上数種の実用されている合金元素を含む 2 元系鉄合金について, 可能な範囲で広い濃度範囲にわたり水素 1 気圧のもとにおける溶融合金の飽和水素溶解度を測定し溶鉄中水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた.

既報¹⁾の結果を含め, 1610 °C における各合金の水素溶解度の比較を Fig. 19 に示す. これより一般に化学的に活性で水素との化学親和力の強い元素ほど水素溶解度をより大きく増加せしめる傾向を示し, 後述するように水素溶解度の増減と合金元素の物理化学的性質との間には密接な関連性のあることが推測される. また Table 10 にこれまで測定された各合金元素の 1600 °C における相互作用係数 $e_{\text{H}}^{\text{J}} = \partial \log f_{\text{H}}^{\text{J}} / \partial [\% \text{J}]$, $\epsilon_{\text{H}}^{\text{J}} = \partial \ln \gamma_{\text{H}}^{\text{J}} / \partial N_{\text{J}}$, $E_{\text{H}}^{\text{J}} = \partial \ln f_{\text{H}}^{\text{J}} / \partial N_{\text{J}}$ を一括し, 他の研究者の値と比較して示す. 著者らの値は炭素を除けば, 最近の報告とほぼ一致している. 鉄-炭素系合金の測定上の問題点は, 溶鉄中炭素と使用坩堝との反応による CO 生成によるもので, ある程度避け得ないが, 今後さらに使用

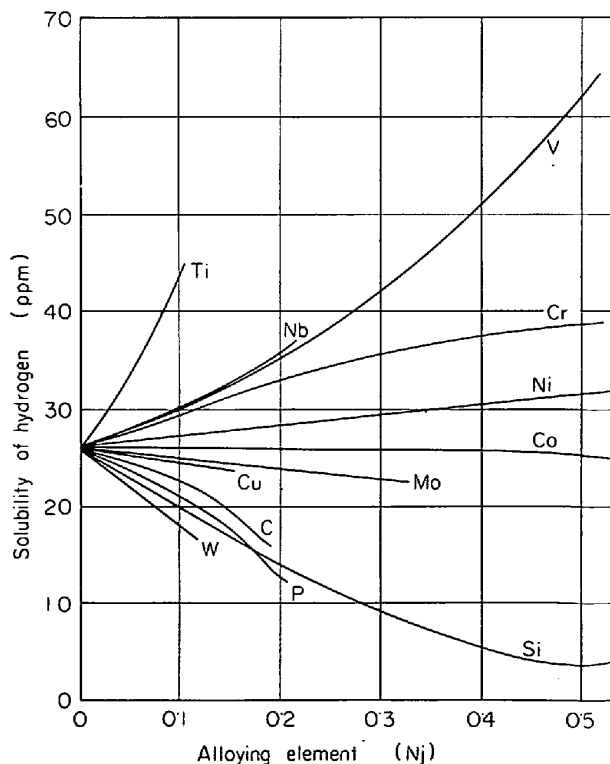


Fig. 19. Effect of alloying elements on the solubility of hydrogen in liquid iron, 1610 °C.

Table 10. Interaction parameter for hydrogen in liquid iron at 1600°C.

| Element | Investigators | Ref. | $e_{\text{H}}^{(j)}$ | $\epsilon_{\text{H}}^{(j)}$ | $E_{\text{H}}^{(j)}$ | |
|---------|--|----------|----------------------|-----------------------------|----------------------|----------|
| C | Present work | 1 | 0.017 | 1.6 | 0.84 | <2% C |
| | K. T. KUROCHKIN, P. E. NIZELSKII & P. V. UMRICHIN | 22 | 0.045 | 3.0 | 2.2 | <1% C |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | 0.052 | 3.4 | 2.6 | <5% C |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | 0.060 | 3.8 | 3.0 | <1% C |
| | HASEGAWA, KATO, FUKUDA & NISHI | 24 | 0.053 | 3.4 | 2.6 | <2% C |
| Si | Present work | 1 | 0.031 | 4.1 | 3.6 | <20% Si |
| | H. LIANG, M. B. BEVER & C. F. FLOE | 23 | 0.027 | 3.6 | 3.1 | |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | 0.038 | 4.9 | 4.4 | <6% Si |
| | HASEGAWA, KATO, FUKUDA & NISHI | 24 | 0.033 | 4.3 | 3.8 | <2.5% Si |
| | T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW & A. MITCHELL NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 4 10 | 0.022 0.028 | 3.0 3.7 | 2.5 3.2 | <15% Si |
| P | Present work | 1 | 0.015 | 2.3 | 1.9 | <6% P |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | 0.011 | 1.9 | 1.4 | <1% P |
| | NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 10 | 0.022 | 3.3 | 2.8 | |
| Ni | Present work | 1 | -0.0016 | -0.43 | -0.38 | <50% Ni |
| | T. BUSCH & R. A. DODD | 3 | -0.0005 | -0.17 | -0.12 | |
| | F. De. KAZINZY & O. LINDBERG | 11 | -0.0011 | -0.32 | -0.27 | |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | -0.019 | -4.7 | -4.6 | <6% Ni |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | 0.000 | -0.051 | 0.000 | <16% Ni |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | -0.0020 | -0.54 | -0.48 | <20% Ni |
| | T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW & A. MITCHELL NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 4 10 | -0.00077 -0.0023 | -0.24 -0.61 | -0.19 -0.56 | <72% Ni |
| Co | Present work | | 0.00016 | -0.016 | 0.039 | <50% Co |
| | T. BUSCH & R. A. DODD | 3 | 0.0042 | 0.97 | 1.0 | |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | 0.005 | 1.2 | 1.2 | <6% Co |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | 0.0018 | 0.38 | 0.44 | <14% Co |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | 0.000 | -0.055 | 0.000 | <20% Co |
| | T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW & A. MITCHELL NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 4 10 | 0.003 0.0005 | 0.67 0.066 | 0.73 0.12 | <10% Co |
| Cr | Present work | | -0.0056 | -1.1 | -1.2 | <20% Cr |
| | F. De. KAZINZY & O. LINDBERG | 11 | 0.0046 | 1.1 | 0.98 | |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | -0.031 | -6.6 | -6.6 | <5% Cr |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | -0.0022 | -0.40 | -0.47 | <7.5% Cr |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | -0.0024 | -0.45 | -0.52 | <15% Cr |
| | T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW & A. MITCHELL | 4 | -0.0034 | -0.66 | -0.73 | <8% Cr |
| | HASEGAWA, KATO & FUKUDA NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 12 10 | -0.0022 -0.0021 | -0.40 -0.38 | -0.47 -0.45 | <20% Cr |
| Mo | Present work | | 0.0014 | -0.16 | 0.56 | <30% Mo |
| | MAEKAWA & NAKAGAWA | 8 | -0.013 | -5.9 | -5.1 | <6% Mo |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | 0.0029 | 0.43 | 1.1 | <10% Mo |
| | T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW & A. MITCHELL | 4 | 0.0022 | 0.15 | 0.87 | <30% Mo |
| | HASEGAWA, KATO & FUKUDA NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 12 10 | 0.0048 0.0009 | 1.2 -0.36 | 1.9 0.36 | <5% Mo |
| W | Present work | | 0.0048 | 1.3 | 3.7 | <20% W |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | 0.0096 | 5.0 | 7.3 | <20% W |
| V | Present work | | -0.0066 | -1.3 | -1.4 | <20% V |
| | GUNJI, ONO & AOKI | 7 | -0.0074 | -1.5 | -1.6 | <20% V |
| | NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 10 | -0.0094 | -1.9 | -2.0 | |
| Nb | Present work | | -0.0033 | -1.9 | -1.3 | <15% Nb |
| | M. M. KARNAUKHOV & A. N. MOROZOV | 13 | -0.02 | -8.3 | -7.7 | |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 6 10 | -0.0023 -0.0068 | -1.5 -3.3 | -0.88 -2.6 | <3% Nb |
| Ti | Present work | | -0.019 | -3.5 | -3.7 | <2% Ti |
| | M. M. KARNAUKHOV & A. M. MOROZOV | 13 | -0.22 | -4.3 | -4.3 | |
| | NAGASAKI, SOMENO & KADOI | 10 | -0.018 | -3.4 | -3.6 | |
| Cu | Present work | | 0.0025 | 0.53 | 0.67 | <10% Cu |
| | M. WEINSTEIN & J. F. ELLIOTT | 6 | 0.0005 | -0.0067 | 0.13 | <12% Cu |

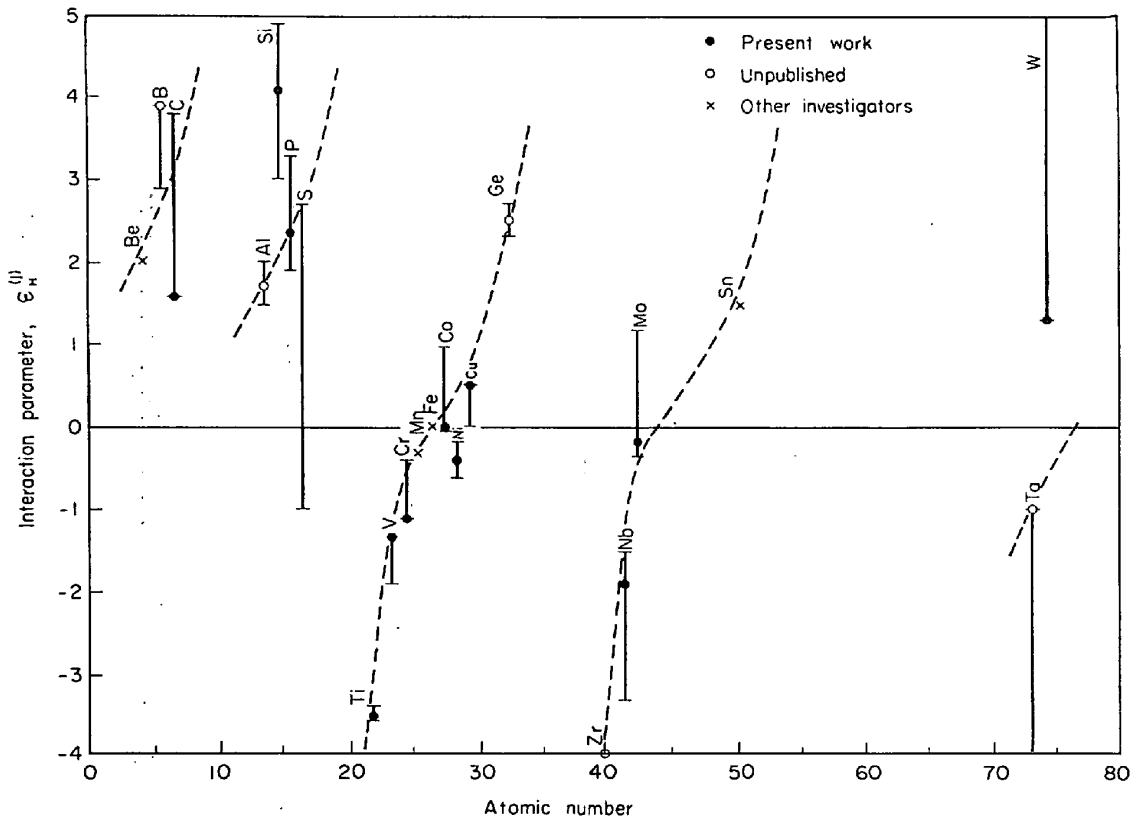


Fig. 20. Relation between atomic number and interaction parameter of hydrogen in liquid iron alloys at 1600°C.

増埫について検討する必要がある。

最近溶鉄中硫黄、炭素、窒素などの活量係数におよぼす合金元素の影響について多くの研究報告が提出され、これらの測定値より未測定元素の影響の大きさを推測する方法として、相互作用母係数と元素周期律表との関連性、effective free electron との関連性、類似元素の比較などが活発に行われている。

Fe-H-j 3 元系における相互作用母係数と元素周期律との関係については M. OHTANI と N. A. GOKGEN¹²⁾ らにより一部述べられているが、著者ら¹³⁾ の測定値および最近の報告をまとめ Fig. 20 に示す。各元素の物理化学的性質は元素の周期律表と密接な関係にあり、相互作用母係数もまた規則的な変化を示している。

effective free electron との関連性については、C. WAGNER の合金中における electronic structure を考慮した考え方を敷衍した M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁹⁾ の報告がある。これによれば effective free electron と相互作用母係数との間には一定の関係があり、同一 effective free electron 数をもつ元素は近似的に同程度の相互作用母係数を示し、したがって元素周期律表上同族元素は近似の相互作用母係数を示すとしている。しか

し Fig. 20 より明らかなように、第Ⅵa族 Cr, Mo, W, 第Ⅱb族 B, Al, 第Ⅱb族 C, Si, Ge, Sn は必ずしも一定値を示していない。M. WEINSTEIN と J. F. ELLIOTT⁹⁾ の測定は周期律表上第4周期までの主要な元素について検討を加えたもので、Fig. 20 の相互作用母係数と原子番号の関係における Ti より Ge に到る関係を示したものと考えられる。一般に溶液中の元素の活量は、溶液中各成分の相互作用、溶液の構造、原子半径などを同時に考慮しなければならず、effective free electron 数のみにより多元素間の関係を律することは不適當と考えられる。

類似元素との比較として最近 F. E. WOOLLEY と R. D. PEHLKE²⁾ は溶融コバルトの水素溶解度におよぼす合金元素の影響を測定しているが、Fig. 20 の結果は彼らの結果とよく対応している。

純鉄への水素の溶解熱は既報¹⁾のように $\Delta H^{\circ} = 17,400 \pm 600 \text{ cal}$ と得られているが、さらに溶融鉄合金への水素の溶解熱はつぎのように求められる。

$$1/2\text{H}_2(\text{gas}) = \underline{\text{H}}(\text{in liquid alloys}) \dots\dots\dots (14)$$

$$\Delta F_{\text{H}} = RT \ln a_{\text{H}} = RT \ln N_{\text{H}} + \Delta F_{\text{H}}^{\text{X}}$$

$$\Delta F_{\text{H}}^{\text{X}} = RT \ln \gamma_{\text{H}}^{(j)} = RT \cdot \epsilon_{\text{H}}^{(j)} \cdot N_j \dots\dots\dots (15)$$

ここに $\Delta F_{\text{H}}^{\text{X}}$ は過剰部分モル自由エネルギーである。

$$\begin{aligned} \Delta H_H^X &= \frac{\partial \Delta F_H^X/T}{\partial (1/T)} = \frac{\partial RT \ln \gamma_H^{(j)}/T}{\partial (1/T)} \\ &= R \cdot N_j \frac{\partial \epsilon_H^{(j)}}{\partial (1/T)} \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -\Delta S_H^X &= \frac{\partial \Delta F_H^X}{\partial T} = \frac{\partial RT \ln \gamma_H^{(j)}}{\partial T} \\ &= R \cdot N_j \frac{\partial T \cdot \epsilon_H^{(j)}}{\partial T} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

ここに ΔH_H^X , ΔS_H^X は過剰部分モルエンタルピーおよび過剰部分モルエントロピーであり、合金元素の濃度の低い組成範囲ではつぎの関係が成立する。

$$\Delta H_H^X = \eta_H^{(j)} \cdot N_j, \quad \Delta S_H^X = \delta_H^{(j)} \cdot N_j \dots\dots\dots (18)$$

上式にて $\eta_H^{(j)}$ および $\delta_H^{(j)}$ は定数である。

すなわち相互作用母係数に温度依存性のある場合には(16)式より合金元素添加による水素溶解熱の変化量を知り得る。最近 J. CHIPMAN¹⁴⁾ はこのようにして求めた $\eta_H^{(j)}$, $\delta_H^{(j)}$ と相互作用母係数の間には明瞭な関係のあることを指摘した。著者らの研究は 1548~1672°C の範囲で測定され、合金元素により測定上の正確度も異なり、相互作用母係数の温度依存性の明らかなものと、不明のものがあるが、明瞭な温度依存性の認められた C, Ni, V, Nb, Ti について(16)(17)(18)式より計算した $\eta_H^{(j)}$, $\delta_H^{(j)}$ と相互作用母係数との関係を Fig. 21 に示す。すなわち J. CHIPMAN が指摘したように、 $\eta_H^{(j)}$, $\delta_H^{(j)}$ と相互作用母係数の間には大体直線関係が成立し、水素溶解度を大きく変化せしめる元素ほど、また溶解熱を大きく変化せしめることが推測される。Fig. 21 の直線関係は次式のように示される。

$$\eta_H^{(j)} = 1.6 \times 10^4 \epsilon_H^{(j)} \text{ (cal),}$$

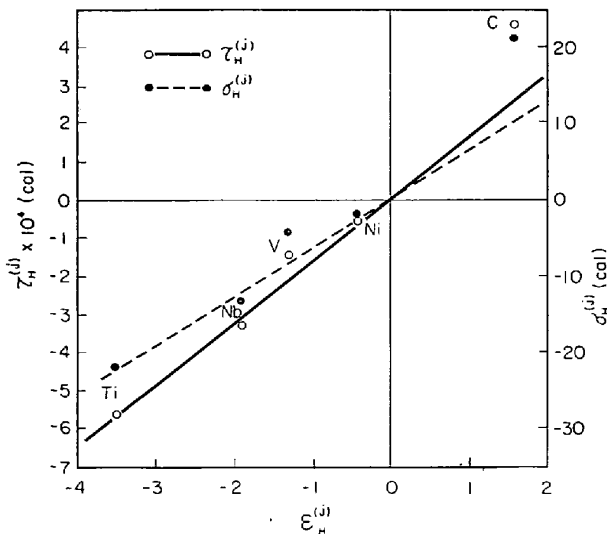


Fig. 21. Relation between enthalpy, entropy and interaction parameter of hydrogen in liquid iron alloys at 1600°C.

$$\delta_H^{(j)} = 1.2 \epsilon_H^{(j)} \text{ (cal)} \dots\dots\dots (19)$$

しかし(19)式の値は比較的少数の元素より求めた値であり、Fe-H-j 3元系のすべてに適合するかどうかは今後さらに広い温度範囲にわたって、より精度の高い測定が必要である。

5. 結 言

以上数種の合金元素を含む2元系溶融鉄合金の水素1気圧における水素溶解度を1548~1672°Cの範囲で、また合金組成については可能な範囲で広い濃度範囲にわたって測定し、これより水素の活量係数におよぼす合金元素の影響を求めた。これらの結果は Table 10 のようになる。またこれらの測定値をもとにして、元素周期律表との関連性、溶解熱などについて若干の考察を試みた。

終りにあたり本研究遂行に協力した野崎洋彦、植竹茂夫、土原峰雄の各工学士および菅原邦男の諸氏に深く感謝いたします。

補 遺

相互作用母係数と助係数との関係について

著者らは、本論文において水素と合金元素間の相互作用力を示すパラメーターとして、 $e_H^{(j)}$, $\epsilon_H^{(j)}$ および $E_H^{(j)}$ の3種を使用した。これらの関係について若干の説明を加える。

多くの成分を含む溶液の活量に関する近似的な取扱いは、近年 C. WAGNER⁵⁾, J. CHIPMAN¹⁶⁾らにより展開された。これらの取り扱い方では溶液中各成分間の相互作用を示すパラメーターとして次のような値が定義されている。

相互作用母係数

$$\epsilon_i^{(j)} = \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \dots\dots\dots (1)$$

$$\epsilon_i^{(j)} = \epsilon_j^{(i)} \dots\dots\dots (2)$$

上式にて N は各成分のモル分率、 γ は Raoult の法則に基準をおいた場合の活量係数である。

相互作用助係数

$$e_i^{(j)} = \frac{\gamma \log f_i}{\partial C_j} \dots\dots\dots (3)$$

$$e_j^{(i)} = e_i^{(j)} \cdot \frac{M_j}{M_i} \dots\dots\dots (4)$$

上式にて C は各成分の重量百分率濃度、 f は Henry の法則に基準をおいた場合の活量係数、 M は各成分の原子量である。

両種のパラメーター間の変換を行なう場合従来次式が用いられ、

$$\epsilon_i^{(j)} = 230 \cdot \frac{M_j}{M_1} \cdot e_i^{(j)} \dots\dots\dots (5)$$

(5) 式と (2) 式の組合せより (4) 式が導き出されていた。しかるに最近 H. SCHENCK, M. G. FROBERG と E. STEINMETZ¹⁷⁾, C.H.P. LUPIS と J. F. ELLIOTT¹⁸⁾ はより厳密な換算式として次式を提出した。

$$\epsilon_i^{(j)} = 230 \cdot \frac{M_j}{M_1} e_i^{(j)} + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \dots\dots\dots (6)$$

$$e_i^{(j)} = e_i^{(j)} \frac{M_j}{M_1} + 0.434 \times 10^{-2} \frac{M_1 - M_j}{M_1} \dots\dots\dots (7)$$

上式にて M_1 は溶媒の原子量を示す。

ところで一般に溶液中 i 成分の活量の基準のとり方には次の 3 つの場合がある。

- | | 活量 | 活量係数 | 濃度表示 | 活量の基準 | |
|-----|-----------|-------------|-------------|----------------------------|--------------------------|
| (A) | a_i | γ_i | N_i モル分率 | $\lim_{N_i \rightarrow 1}$ | $\gamma_i = 1$ (純粋物質) |
| (B) | $a_i(N)$ | φ_i | N_i モル分率 | $\lim_{N_i \rightarrow 0}$ | $\varphi_i = 1$ (無限稀薄溶液) |
| (C) | $a_i(\%)$ | f_i | C_i 重量百分率 | $\lim_{C_i \rightarrow 1}$ | $f_i = 1$ (無限稀薄溶液) |

上述 3 種の活量係数の間には次の関係が成立する。

$$\ln \gamma_i = \ln \varphi_i + \ln \gamma_i^\circ \dots\dots\dots (8)$$

$$\ln \gamma_i = \ln f_i + \ln \gamma_i^\circ + \ln \frac{M_1}{100M_i} + \ln \frac{C_i}{N_i} \dots\dots\dots (9)$$

$$\ln \varphi_i = \ln f_i + \ln \frac{M_1}{100M_i} + \ln \frac{C_i}{N_i} \dots\dots\dots (10)$$

上式にて γ° は Raoult の法則に基準をおいた活量の無限稀薄溶液における活量係数であり、一定温度においては定数である。

今最も簡単な場合として①(溶媒)–①(溶質) 2 元系について考え、 $\ln f_i$ を N_i にて微分すれば、

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial N_i} \dots\dots\dots (11)$$

上式にて $N_i \rightarrow 0$ とすれば $C_i \rightarrow 0$ となるゆえ

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial N_i}\right)_{N_i \rightarrow 0} = 100 \frac{M_i}{M_1} \dots\dots\dots (12)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial C_i}\right)_{N_i \rightarrow 0} = 230 e_i^{(i)} \dots\dots\dots (13)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i}\right)_{N_i \rightarrow 0} = E_i^{(i)} \dots\dots\dots (14)$$

ゆえに $E_i^{(i)} = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^{(i)} \dots\dots\dots (15)$

(15) 式は従来変換式として用いられてきた (5) 式と同一の式である。しかるに (14) 式は Henry の法則に活量の基準をとり、濃度を重量百分率で示した活量係数の対数と、成分 i のモル分率の勾配であり、(1) 式の定義とは異なる値である。それゆえここでは $E_i^{(i)}$ と示した。すなわち相互作用母係数および助係数は、活量係数の対

数と添加元素濃度の勾配であるが、活量係数もまた濃度の関数であるから、 $e_i^{(i)}$ より $\epsilon_i^{(i)}$ の変換には、活量係数および添加元素の両者について補正が必要であるが従来用いられてきた (5) 式の関係では活量係数の項について重量百分率よりモル分率への補正が行なわれていなかったことになる。

(9) 式は $\ln \gamma_i$ より $\ln f_i$ への変換を示す関係式で全濃度範囲について適合するから、これを N_i にて偏微分する。

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial N_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} + \frac{\partial \ln M_1/100M_i}{\partial N_i} + \frac{\partial \ln C_i/N_i}{\partial N_i} \dots\dots\dots (16)$$

上式にて $N_i \rightarrow 0$ とすれば

$$\left(\frac{\partial \ln C_i/N_i}{\partial N_i}\right)_{N_i \rightarrow 0} = \frac{M_1 - M_i}{M_1} \dots\dots\dots (17)$$

なるゆえ $N_i \rightarrow 0$ の場合 (16) 式は次のようになる。

$$\epsilon_i^{(i)} = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^{(i)} + \frac{M_1 - M_i}{M_1} \dots\dots\dots (18)$$

(18) 式はさきに C. H. P. LUPIS と J. F. ELLIOTT¹⁸⁾ が提出した (6) 式と同一の式であり、活量係数および濃度の項の両者について変換が行なわれている。

つぎに ①– i – j 3 元系について考える。(9) 式は 2 元系においては厳密にあてはまる式であるが十分稀薄な溶液ではさらに第 3 元素 j が添加されても右辺第 2 項以下はほとんど影響をうけない。それゆえ (9) 式を N_j にて偏微分する。

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_j} \cdot \frac{\partial C_j}{\partial N_j} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} + \frac{\partial \ln M_1/100M_i}{\partial N_j} + \frac{\partial \ln C_i/N_i}{\partial N_j} \dots\dots\dots (19)$$

上式にて十分稀薄な溶液にて $N_j \rightarrow 0$ とすれば

$$\frac{\partial \ln C_i/N_i}{\partial N_j N_j \rightarrow 0} = \frac{M_1 - M_j}{M_1} \dots\dots\dots (20)$$

ゆえに $N_j \rightarrow 1$ においては

$$\epsilon_i^{(j)} = 230 \frac{M_j}{M_1} e_i^{(j)} + \frac{M_1 - M_j}{M_1} \dots\dots\dots (21)$$

(21) 式は C.H.P. LUPIS と J. F. ELLIOTT¹⁸⁾ の提出した (6) 式と同一の式であり、さらに多成分を含む場合にも同様に成立する。それゆえ (6) 式 (2) 式の組合せより (7) 式が得られる。

つぎに今まで述べてきた数式を実際の測定例に応用し

た場合どの程度の意味をもつかについて考察してみる。

今最も簡単な場合として Fe-H 系について考えてみる。水素 1 気圧, 1610°C における溶鉄の水素溶解度は著者らの測定によれば 0.00259% ($N_H=0.00143$) である。この濃度範囲においては [%H] ~ P_{H_2} , および $[N_H]$ ~ P_{H_2} の両者についてよく SIEVERTS の法則が適合する。ゆえに今得られた測定データを [%H] ~ P_{H_2} の関係のみにて処理すれば

$$e_H^{(H)} = 0 \quad \dots\dots\dots (22)$$

となり, これを(6)式に代入すれば

$$e_H^{(H)} = 0.98 \quad \dots\dots\dots (23)$$

となる。

同一データを $[N_H]$ ~ P_{H_2} の関係で処理すれば

$$e_H^{(H)} = 0 \quad \dots\dots\dots (24)$$

ゆえに(6)式に代入して

$$e_H^{(H)} = 0.24 \quad \dots\dots\dots (25)$$

を得る。上式(22)式と(25)式および(23)式と(24)式の値は同一データを使用したにもかかわらず, 始めのデータ処理に重量百分率を用いるか, またはモル分率を用いるかによりまったく矛盾した結果を得ている。これはつぎのような理由によるものである。すなわち(9)式において右辺第3項第4項は十分稀薄な溶液では $(\ln M_i/100 M_i + \ln C_i/N_i)N_i \rightarrow 0 = 0$ となるゆえ十分稀薄な溶液では近似的に

$$\ln \gamma_i = \ln f_i + \ln \gamma_i^\circ \quad \dots\dots\dots (26)$$

が成立する。普通高温度の平衡測定では 3~5% 程度の測定誤差があるから, 測定誤差も考慮して近似的に(26)式が成立するような濃度範囲で測定した結果については, (26)式を N_i で微分した(27)式が

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_i} = \frac{\partial \ln f_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial N_i} + \frac{\ln \gamma_i^\circ}{\partial N_i} \quad \dots\dots\dots (27)$$

また近似的に成立するゆえ, $N_i \rightarrow 0$ ではつぎの(28)式

$$e_i^{(j)} = 230 \frac{M_i}{M_1} e_i^{(j)} \quad \dots\dots\dots (28)$$

が成立し C.H.P. LUPIS と J. F. ELLIOTT¹⁸⁾の提出した(6)式右辺第2項は無意味な補正項となる。無意味な補正項を用いた結果はまったく異なる結論を導くおそれがある。このような関係は溶鉄中水素, 窒素, 酸素のような溶解度の小さい元素では共通の問題であり, C. H. P. LUPIS と J. F. ELLIOTT¹⁸⁾の提出した, より厳密な(6)式の関係は測定濃度範囲と測定誤差を考慮して使用する必要がある。すなわち測定誤差も考慮して, 重量百分率とモル分率との関係がほぼ近似的に直線関係にある濃度範囲で測定された場合には, 近似式として(28)式を使用するより方法がない。

さらに(6)式の関係において右辺第2項の補正項が意味をもつ場合として, 著者¹⁴⁾らの Fe-Al-H 系の場合を示してみる。水素 1 気圧 1610°C における Fe-Al 系合金の水素溶解度データを $\log f_H \sim [\%Al]$, $\log f_H \sim [N_{Al}]$, $\log \gamma_H \sim [N_{Al}]$ の関係について処理すればつぎの結果を与える。

$$\partial \log f_H^{(A)} / \partial [\%Al] = 0.0106 \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\partial \ln f_H^{(A)} / \partial [N_{Al}] = 1.18 \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\partial \ln \gamma_H^{(A)} / \partial [N_{Al}] = 1.70 \quad \dots\dots\dots (31)$$

(29)式の値を(14)式および(6)式に代入して $E_H^{(H)}$, $e_H^{(H)}$ を求めれば,

$$E_H^{(H)} = 230 \times \frac{26.98}{55.85} \times 0.0106 = 1.18 \quad \dots\dots\dots (32)$$

$$e_H^{(H)} = 230 \times \frac{26.98}{55.85} \times 0.0106 + \frac{55.85 - 26.98}{55.85} = 1.70 \quad \dots\dots\dots (33)$$

すなわち本測定では測定誤差は $\pm 1cc/100g$ であり, アルミニウム濃度 $Al=17.3\%$ ($N_{Al}=0.303$) まで測定されており, (6)式右辺第2項の補正項は十分な意味をもち, 測定結果より得られた(30)式, (31)式の値は(29)式より換算した(32)式(33)式とよく一致する。

また著者らは新しい記号として(34)式を提出したが,

$$E_i^{(j)} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_j} \right)_{N_j \rightarrow 0} \quad \dots\dots\dots (34)$$

水素, 窒素, 酸素のように鉄中溶解度の小さい元素におよぼす合金元素の影響を比較する場合便利であり, また従来の換算はこの値を求めていたので, $e_i^{(j)}$ と区別するため新しく採用した。

文 献

- 1) 野崎, 萬谷, 不破, 的場, 小野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1450; 52 (1966)13, p. 1823
- 2) F. E. WOOLLEY and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 1454
- 3) T. BUSCH and R. A. DODD: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1960), p. 488
- 4) 福島, 三井: 日本金属学会誌, 2 (1938), p. 8
- 5) 前川, 中川: 日本金属学会誌, 25 (1961), p. 573
- 6) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 382
- 7) T. BAGSHAW, D. ENGLEADOW and A. MITCHELL: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 203 (1965), p. 160
- 8) 的場, 郡司: 日本学術振興会, 19委-6221 昭36
- 9) 長崎, 染野, 門井: 日本金属学会第58回大会講演 (1966)
- 10) 郡司, 小野, 青木: 日本金属学会誌, 28 (1964) p. 64
- 11) M. M. KARNAUKOV and A. N. MOROZOV:

- Bull. Acad. Sci. SSSR Sci. Tech., (1948), p. 1845
- 12) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1963), p. 533
- 13) 不破, 萬谷: 未発表
- 14) J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 51 (1965) 8, p. 1477
および Trans. I. S. I. J., 6 (1966) 5, p. 207
- 15) C. WAGNER: Thermodynamic of alloys, (1952)
- 16) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 17) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and E. STEINMETZ: Archiv Eisenhüttenw., 31 (1960), 31 (1960), p. 671
- 18) C.H.P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 233 (1965), p. 257

3Cr-W, 3Cr-W-Co, 12Cr-W-Co型熱間工具鋼の 焼戻挙動について*

西 村 富 隆**

On the Tempering Behaviour of 3Cr-W, 3Cr-W-Co and 12Cr-W-Co Type Tool Steels for Hot Work

Tomitaka NISHIMURA

Synopsis:

The changes of hardness, Charpy impact value, lattice parameter of ferrite, internal stress in matrix, carbide reaction, elements in carbide, and electron microstructure occurring during isothermal tempering of hot-work tool steels of 3Cr-5W-0.3V(DSS), 3Cr-9W-0.3V(DSH), 3Cr-5W-0.3V-3Co(CoSS), 3Cr-9W-0.3V-3Co(CoSH), 12Cr-7W-0.5V-5Co(DSE), and 12Cr-7W-0.5V-10Co(DSF) types for up to 1000 hr in the range 400—700°C have been studied.

The results obtained were plotted against the tempering parameter $P = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$, and discussed in detail. Peak of secondary hardening appears in $P = 17-18$ for 3Cr-W-(Co) type, and at about $P = 16$ for 12Cr-W-Co type. Charpy impact values show a broad valley near the parameter of peak hardness for 3Cr type, and show it in higher parameter than that of peak hardness for 12Cr type. Lattice parameters of matrix in DSS and DSE decrease with increasing parameter, and a maximum internal stress of about 100 kg/mm² is obtained at about $P = 16$ and 15.5 for DSS and DSE, respectively. On the above isothermal tempering, the following sequence of changes in the carbides takes place in each type: $Fe_3C \rightarrow Fe_3C + W_2C \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ for 3Cr-5W-(Co) type, $Fe_3C \rightarrow \text{resolution} \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + M_6C \rightarrow M_6C$ for 3Cr-9W-(Co) type, $Fe_3C \rightarrow \text{resolution} \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_7C_3 + M_{23}C_6 \rightarrow M_{23}C_6 + M_7C_3 + Fe_2W \rightarrow Fe_2W + M_{23}C_6$ for 12Cr-W-Co type. Cobalt decreases the rate of growth of carbide, and the increase of resistance to softening during tempering is attributed to this effect.

(Received 11 June 1966)

1. 緒 言

鋼や合金などを焼戻時効する場合には、その内部構造の変化に基づいて諸性質が変化するが、この現象は焼戻時効の温度と時間によつて支配されることはよく知られていることである。たとえば熱間で使用される鋼すなわち熱間工具鋼あるいは耐熱鋼などは高温において連続的あるいは間歇的に長時間使用されるので、その間に一種

の焼戻時効をうけて種々の性質の変化が生ずる。したがつて熱間で用いられる鋼に対しては焼戻時効の影響を十分に把握しておくことが重要な問題と考えられる。

このような目的のために、本報告では 3Cr-5W-0.3V, 3Cr-9W-0.3V, 3Cr-5W-0.3V-3Co, 3Cr-9W-0.3V-

* 昭和38年10月本会講演大会にて発表
昭和41年6月11日受付

** 日本特殊鋼(株)